

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-242457

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)9月27日

C 04 B 35/00  
C 01 B 13/14  
C 01 G 3/00  
H 01 B 13/00  
H 01 L 39/24  
# H 01 B 12/04

Z A A  
Z A A  
Z A A  
H C U  
Z A A  
Z A A

7412-4 G  
6939-4 G  
7202-4 G  
Z-7364-5 G  
Z-8728-5 F  
6969-5 G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 酸化物超電導体の製造方法

⑯ 特 願 昭63-67172

⑰ 出 願 昭63(1988)3月23日

⑱ 発 明 者 山 亀 修 一 神奈川県相模原市宮下1丁目1番57号 三菱電機株式会社  
相模製作所内

⑲ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

酸化物超電導体の製造方法

2. 特許請求の範囲

熱処理によって超電導性を有する酸化物を生成するように配合された酸化物、硝酸塩及び炭酸塩のうちいずれか一種以上の混合物からなる原料粉末、あるいはすでに超電導性を有する酸化物からなる原料粉末にMnの化合物を配合し、熱処理することを特徴とする酸化物超電導体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、高い臨界温度を有する酸化物超電導体の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

発電、送電、変電及びエネルギー貯蔵などの電力分野、粒子加速器、核磁気共鳴装置、磁気浮上列車などの分野において運転コストの低い超電導マグネット及び超電導ケーブルが必要とされている。最近になって、非常に高い臨界温度を有する酸

物超電導体が発見され、液体窒素温度(77 K)で超電導性を示すようになった。この超電導体は例えば $(Y_{1-x}Ba_x)_2CuO_7$ の組成で代表される酸化物である。

(発明が解決しようとする課題)

高い臨界温度を有する酸化物超電導体は $Y-Ba-Cu-O$ 系酸化物を例にとれば、 $Ba_2CO_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $CuO$ の各粉末を混合し、成形した後、焼結熱処理して作成される。しかしこの方法で作成された酸化物超電導体は臨界温度は高いが、臨界電流が非常に低く、機械的強度も小さかった。この原因の殆どは焼結後の密度が低いことであった。そのため超電導マグネットや磁気シールド材に適用するためには非常に大きな問題になっていた。

この発明は、このような課題を解決するためになされたもので、従来よりも高い臨界電流、機械的強度を有する酸化物超電導体を得ることを目的としている。

(課題を解決するための手段)

この発明に係る酸化物超電導体の製造方法は、熱処理によって超電導性を有する酸化物を生成するように配合された酸化物、硝酸塩及び炭酸塩のうちいずれか一種以上の原料粉末、あるいはすでに超電導性を有する酸化物である原料粉末にMnの化合物を配合し熱処理するものである。

#### 〔作用〕

この発明における酸化物超電導体の製造方法では、原料粉末にMnの化合物を配合し、熱処理するので臨界電流、機械的強度の劣化を招く空隙が少なくなり、高い温度で高い臨界電流及び機械的強度を有する酸化物超電導体を製造できる。

#### 〔実施例〕

以下、この発明の酸化物超電導体の製造方法を実施例により具体的に説明する。

#### 実施例

熱処理して酸化物としたときに超電導性を有する(Y...Ba...), Cu, O, の組成比になるように配合したBaCO<sub>3</sub>の炭酸塩、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuOの酸化物の原料粉末(純度99.99%、平均粒径約

表 MnO添加サンプルの臨界温度、臨界電流

MnO添加量(wt%)	0	0.3	1	3	5	10	15
臨界温度(K)	88	89	90	89	88	88	80
臨界電流(A)	8	10	15	13	12	10	2

このように、MnOを0.3～10%添加したサンプルにおいて臨界電流の増加が認められた。しかし臨界温度は殆ど変化は見られなかった。次にそれぞれのサンプルの密度が約8%増加し、また破断に要する強度も無添加に比べて約20%増加し機械的強度も改善されていることがわかった。

なお、上記実施例ではY-Ba-Cu-O系酸化物について述べたが必ずしもこれに限定されるものではない。これ以外の臨界温度の高い超電導性を有する酸化物として、例えばYb-Ba-Cu-O系、Se-Ba-Cu-O系、La-Sr-Cu-O系の酸化物にしてもよい。すなわち、この発明に好ましく用いることのできる超電導性を有する酸化物の例はM<sub>1</sub>、M<sub>2</sub>、Cu及びOを含む酸化物で、M<sub>1</sub>がⅢ族の元素、M<sub>2</sub>がⅡ族の元素である。Ⅱ族の元素としては例えば、La、Y、Yb、Se、

10μm)をよく混合した後、この混合粉末に対して0(無添加)、0.3、1、3、5、10、15wt%のMnO粉末を添加し、さらによく攪拌混合した。このようにして得た7種類の組成の混合粉末を油圧プレスによってプレスし、長さ30mm、幅2mm、厚さ1mmの棒状ペレットを作成した。次にこれを600℃～1500℃で、好ましくは800℃～1300℃で5～30時間酸素雰囲気中で熱処理して酸化物超電導体を得た。この熱処理時間は熱処理温度との兼ねいで決まり、例えば、1000℃で10時間の熱処理を施したところ、この熱処理によりサンプルは十分焼結していた。次にそれぞれのサンプルについて臨界温度と77Kでの臨界電流を測定した。その結果を表に示す。

Ce、Pr、Sm、Ho、Er及びTmのいずれか一種以上が用いられる。また、Ⅱ族元素としては、例えばBa、Sr及びCaのいずれか一種以上が用いられる。

また、原料粉末として、焼成によって超電導性を有する酸化物を生成するように配合されたBa炭酸塩、Y酸化物、及びCu酸化物の混合粉末からなるものを用いたが、既に焼成等により超伝導性を有する酸化物からなる原料粉末を用いても同様の効果が得られることが確認された。さらに、配合する原料としては酸化物、硝酸塩及び炭酸塩の任意の一種以上を選ぶことができる。

またMn化合物としてMnOを用いたが、これのみに限定されるものではない。例えばMnの他の酸化物、炭酸マンガンをなどであっても差し支えない。

さらに、この発明に係る熱処理は酸素雰囲気、即ち酸素を含む雰囲気中で好ましく行なわれる。例えば空气中で好ましく焼成される。また熱処理温度としては600℃以下では炭酸塩が分解せず、

1500℃以上では酸化物が不安定になるので、  
600～1500℃の温度範囲が良く、更に望ま  
しくは800～1300℃の温度範囲が良い。

〔発明の効果〕

以上説明したように、この発明によれば、熱処  
理によって超電導性を有する酸化物を生成するよ  
うに配合された酸化物、硝酸塩及び炭酸塩のうち、  
いずれか一種以上の原料粉末、あるいはすでに超  
電導性を有する酸化物である粉末に、Moの化合  
物を配合し熱処理することにより従来よりも大き  
な臨界電流、機械的強度を有する酸化物超電導体  
が得られる効果がある。

代理人 曾 我 道 照

